

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

優先権主張
日本名 フラジス国
出願日 1972年7月26日
出願番号 第7226868号
出願日 年月日
出願番号 第
出願日 年月日
出願番号 第



(34479)

通

## 特許願 (B)

昭和48年7月25日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 キノリンをキノリン酸に酸化する方法

2. 発明者

住所 ベルギー国ブラッセル・アヴェニュードクツール  
デクロリイ 36

氏名 ジャック・ディー・ブイ・ハノチエ (ほか1名)

3. 特許出願人

住所 ベルギー国1040ブラッセル・リュドロワ 31

名称 ラボフィナ・ソシエテ・アノニム

(氏名)

代表者 ジューケンヌ・エイ

同 員 ティーエイチ・ド・マンダジ

国籍 ベルギー國

4. 代理人

人 手 107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名 (6078) 有理士 小田島 平吉

電話 585-2256 ××××××××

48-083212

## 明細書

### 1. [発明の名称]

キノリンをキノリン酸に酸化する方法

### 2. [特許請求の範囲]

キノリンをキノリン酸に酸化するにあたり、キノリン対コバルト塩のモル比を2以下とし、同時にコバルトイオンの濃度を2×-1(ここでエイオンを上びコバルト塩のモル濃度である)が0.1～1.5であるように維持しながら、40～150℃の温度において、2～4種の炭素原子を含有する脂肪族カルボン酸の存在下かつ0.2～2.0気圧の分圧の分子状酸素の存在下で、キノリンとコバルト塩などを反応させることを特徴とするキノリンをキノリン酸に酸化する方法。

方式  
審査

## 公開特許公報

⑪特開昭 49-55673

⑬公開日 昭49.(1974) 5. 30

⑭特願昭 48-83212

⑮出願日 昭48.(1973) 7. 25

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑯日本分類

7306 44

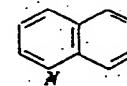
16 E43/

7308 4A

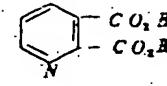
109G32

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明はキノリン(1)または2,3-ベンゾビリジンをキノリン酸(2)または2,3-ピリジンジカルボン酸に酸化する方法に関する。



(1)



(2)

キノリン酸は製糸生成物、殺虫剤および肥料を製造するための合成中間体として使用される。

キノリン酸はキノリンを過マンガン酸カリウムもしくは過酸化水素の如き試薬を用いて化学的に酸化することにより、または電気化学的に酸化することによっても製造することができる。これらの方法は研究室で用いられているだけであり、高コストを必要とすることから、商業的な適用には

達さない。一方、ナフタレンをフタル酸または無水物に酸化するための既知の方法は高溫を必要とし、かつこれらの条件下ではキノリン酸は選択的にカルボキシル化されてニコチン酸になることから、キノリンに適用することは不可能である。

本発明は、キノリンを中心とする組成において高収率で酸化するための新しい方法を提供することを目的とする。

本発明の目的に、容易に再生できる酸化剤を用いてキノリンをキノリン酸に酸化する新規な方法を提供することである。

本発明の他の特徴および利益は、以下の記載から明らかになるであろう。

キノリンをキノリン酸に酸化するための本発明の方法は、キノリンとコバルト塩のモル比を2以

- 3 -

下とし、同時にコバルト四イオンの濃度を2エーク(ここでエークは以降括合内のそれぞれコバルト四イオンおよびコバルト塩のモル濃度である)が0.1~1.5であるように維持しながら、40~150℃の温度において、2~4個の炭素原子を含有する脂肪族カルボン酸の存在下でかつ0.2~2.0気圧の分圧の分子状酸素の存在下で、キノリンとコバルト塩とを反応させることを含んでなる。

本発明の他の重要な特徴は、キノリンとコバルト塩とを先に規定した溶液中および温度範囲において行なう場合、反応混合物中のコバルト塩のモル濃度 $\alpha$ およびコバルト四イオンのモル濃度 $\beta$ が $2\alpha - 1$ が0.1~1.5であるようであるときにお

- 5 -

下とし、同時にコバルト四イオンの濃度を2エーク(ここでエークは以降括合内のそれぞれコバルト四イオンおよびコバルト塩のモル濃度である)が0.1~1.5であるように維持しながら、40~150℃の温度において、2~4個の炭素原子を含有する脂肪族カルボン酸の存在下でかつ0.2~2.0気圧の分圧の分子状酸素の存在下で、キノリンとコバルト塩とを反応させることを含んでなる。

また予期せぬことに、キノリンの酸化は、キノリンおよびコバルト塩をコバルト塩に対するキノリンの比のモル比、好ましくは2より低いモル比において使用する場合にのみ進行ことができることが示出された。従つて、コバルト塩の量を基として使用されるキノリンの量を制限することが必

- 4 -

いてのみ、有効な酸化が起こることである。この条件を達成するためには、コバルト塩をそれが純粋なコバルト塩である場合に少なくとも0.1の濃度で使用することが必要である。しかしながら、コバルトの全濃度が高過ぎるときは、高いコバルト四イオン濃度も単独で有効な酸化反応を確実ならしめるには充分でない。コバルト四イオンの活性は $\beta$ が高くても $2\alpha - 1$ が0.1より低い場合には烈しく低下し、そして $2\alpha - 1 = 0$ であるときはこの活性は実際上無視しうる程となる。従つて $2\alpha - 1$ はコバルト四イオンまたは活性C。即の活性濃度であるとみなすことができ、本明細書中では以後「活性C。即」と称する。

キノリン、コバルト塩および活性C。即の濃度が先に規定した条件を満たす場合、キノリンの酸

- 6 -

化は40~150℃、好ましくは70~120℃の温度において進む。この温度はキノリン酸の分解温度より高い。このような条件を用いることにより、キノリン酸が高収率で、一般に理論収率の80%より高い収率で製造される。

キノリンをキノリン酸に酸化する好ましい方法においては、分子状酸素を反応域に導入する。純粋な酸素または任意の酸素含有ガスたとえば空気をこの目的に使用することができる。たとえば酸素の分圧は0.2~2.0気圧またはそれ以上であることができる。

本発明の方法に使用されるコバルト塩は反応体として作用し、反応が進むにつれてより低い原子価状態に還元される。よって、高いコバルト酸イオン濃度において反応を開始しても、残留は活性

- 7 -

する方法である。

本発明を実行する際に最も多く使用されるコバルト塩は、カルボン酸の塩である。そのような塩は反応媒体中に溶解性であることから特に好適である。あらゆる種類のカルボン酸のコバルト塩を使用することができるが、2~4個の炭素原子を含有する低級脂肪酸の塩が特に有利である。そのような塩は、相当するコバルト(II)イオン形態からコバルトイオン形態を容易に生成する。好都合であるということから、通常前述の溶媒として使用したと同じ酸のコバルト塩が使用される。

本発明を下記の実施例に關してさらに説明するが、下記の実施例は單に説明の目的で示しただけであり、本発明の範囲を限定するためのものではない。

- 9 -

酸化の進行に必要とされる濃度以下に濃度に低下する。本発明に従つてキノリン酸を高収率で得るために、反応の結果として生成されたコバルトイオン種を再酸化することにより、活性コバルトイオンを再生することが必要である。この再生は通常的または周囲的に、反応容器内でまたは分離して、既知の方法により、たとえばアノード酸化によりまたは化学薬品たとえばオゾンもしくは過酸化化合物により、またはアルデヒド $R-C\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ もしくはケトン $R-C\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}R'$ (式中、RおよびR'は直鎖アルキル基である。)との共-酸化反応により行なうことができる。特に好都合な方法は、アセトアルデヒドまたはメチルエチルケトンを、先に規定した活性コバルトイオンの所定のレベルを維持するよう活性された酸素について反応系に供給

### 実施例 1

機械的攪拌装置、加熱ジャケット、冷却コイル、ガス導入孔および出口を取りつけたステンレス鋼オートクレーブ中に、瓶中にキノリン0.060モルおよび酢酸コバルト0.240モルを含有する溶液210mlを仕込んだ。コバルト塩に対するキノリンのモル比は0.25であつた。この溶液中の全コバルトに対するコバルトイオンの比は0.90であり、活性コバルトイオンの濃度は1.0当り約0.91原子/グラムであつた。

空気を10.0L/時回の速度で反応混合物中に導入し、その間攪拌を続け、かつ圧力を1.0kg/cm<sup>2</sup>に保つた。活性コバルトイオンの濃度を反応を通じて1.0当り0.1原子/グラム以上に確実に保つために、アセトアルデヒドを作用中の35重量%

溶媒として反応混合物中に 5 パー/時間の速度で供給した。混合物を 80 度において 6 時間加熱した。

反応終了時に反応混合物を冷却し、そしてオートクレープの圧力を降下させた後に取り出した。一部を取つて活性コバルト圓の測定を行なつたところ、最初の溶媒がアセトアルデヒド溶液で希釈されていたにもかかわらず、なおその濃度は 1.8 当り 0.58 原子-タであつた。

キノリンから生成したキノリン酸を測定するため、反応混合物の他の一部分を第一鉄塩の水溶液で処理し、コバルト圓イオンを還元した。再び混合物を次いで蒸発乾固させ、そして残留物をアルカリ水溶液で処理した。析出した金属を遠心分離によって除去了。透明なアルカリ性溶液をエーテルで抽出して未反応のキノリンを除去し、

-11-

ルト圓の初期濃度は 1.8 当り 0.91 原子-グラムではなく 0.65 原子-グラムであつた。

良好なキノリン酸収率が得られた。

#### 実施例 3

実施例 1 の方法を温度を 100 度として繰り返した。反応混合物を分析した結果、88% の原料キノリンが 98% の選択性でキノリン酸に転化していることがわかつた。

#### 実施例 4

実施例 3 の方法を、アセトアルデヒドの代りに同モル数のメチルエチルケトンを使用して繰り返した。反応混合物を分析した結果、9.6% の原料キノリンが 88% の選択性でキノリン酸に転化していることがわかつた。

なあ、本発明の実施例を要約すると下記のと

おりでキノリン酸を紫外線分光光度法で分析した。未反応のキノリンをさらに他の一部分から測定した。分析の結果、原料キノリンの 78% が 90% の選択性でキノリン酸に転化していることがわかつた。

比較のため、キノリンの量を 0.600 モルとし、一方酢酸コバルトの量を 0.240 モルとして同じ方法を繰り返した。キノリンのコバルトに対するモル比は 2.5 であつた。78%ではなく、わずか 2.3% のキノリンがキノリン酸に転化されただけであつた。

#### 実施例 2

実施例 1 の方法を、酢酸コバルトの代わりにブロビオン酸コバルトを使用した。ブロビオン酸を溶媒として使用して繰り返した。なあ、活性コバ

-12-

ルト圓の初期濃度は 1.8 当り 0.91 原子-グラムではなく 0.65 原子-グラムであつた。

1) キノリンをキノリン酸に転化するにあたり、キノリン対コバルト塩のモル比を 2 以下とし、同時にコバルト圓イオンの濃度を 2.0-4.0 (ここで 2.0 および 4.0 は反応混合物中のそれぞれコバルト圓イオンおよびコバルト塩のモル濃度である) が 0.1-1.5 であるよう維持しながら、40-150 度の温度において、2-4 個の良基原子を含有する脂肪族カルボン酸の存在下かつ 0.2-2.0 気圧の分圧の分子状酸素の存在下で、キノリンとコバルト塩とを反応させることを特徴とするキノリンをキノリン酸に転化する方法。

2) 溫度が 7.0-12.0 度である上記 1 の方法。

3) 反応を式  $R-C(=O)-$  (式中、R は低級アルキル基である) を有するアルデヒドの存在下で行な

-13-

-14-

う上記1の方法。

4) 反応を式  $R-C-O-R'$  (式中、R および R' は低級アルキル基である) を有するケトンの存在下で行なう上記1の方法。

5) 空気を酸素源として使用する上記1の方法。

6) コバルト塩が酢酸コバルトである上記1の方法。

7) 反応を溶媒の存在下で行なう上記1の方法。

8) 每葉が2~4個の炭素原子を含有する低級脂肪酸である上記7の方法。

9) 溶媒が酢酸である上記8の方法。

特許出願人 ラボフィナ・シシエテ・アノニム

代理人 人 梁直士 小田島 平吉

-15-

## 5.添付書類の目録

(1) 明細書	1通
面	1通
(2) 委任状及びその訳文	各1通
(3) 譲渡証書及びその訳文	各1通
書籍及び法人証明書並びにこれらの訳文	各1通
(4) 優先権証明書及びその訳文	各1通

行削

字削

## 6.前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発明者

住所 ベルギー・ナ・ブルッセル・ア・エニユー  
ドクツールデクロリイ 36  
氏名 モニーク・ジエイ・エス・ハノチエ・ブリドー

住所  
氏名  
住所  
氏名  
住所  
氏名  
住所  
氏名

## (2) 特許出願人

住所  
名称  
(氏名)  
代表者  
国籍

## (3) 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自転車会館  
氏名